

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006545

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-095408
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月 29日

出願番号
Application Number: 特願 2004-095408

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

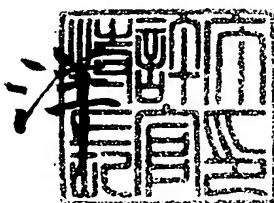
出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

J P 2004-095408

2005年 4月 13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PF04314136
【提出日】 平成16年 3月 29日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07C321/14
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沿210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 中村 鳥希
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100076439
【弁理士】
【氏名又は名称】 飯田 敏三
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016458
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800119

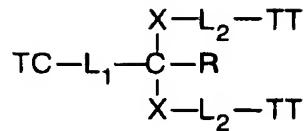
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される構造を各分枝の繰り返し単位として有するデンドロン。

【化 1】

一般式(I)



(式中、TCはデンドロンのフォーカルポイント方向につながることを意味し、TTは末端方向へとつながることを意味する。Xはヘテロ原子で構成される2価の基を表す。L₁およびL₂はそれぞれ2価の連結基を表し、Rは水素原子または置換基を表す。それぞれの繰り返し単位において、X、R、L₁およびL₂は同じであっても異なっていてもよい。)

【請求項 2】

前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-、-SO-、または-SO₂-であることを特徴とする請求項1に記載のデンドロン。

【請求項 3】

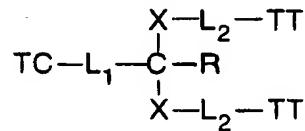
前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-であることを特徴とする請求項1に記載のデンドロン。

【請求項 4】

下記一般式(I)で表される構造を各分枝の繰り返し単位として有するデンドリマー。

【化 2】

一般式(I)



(式中、TCはデンドリマーのコア方向につながることを意味し、TTは末端方向へとつながることを意味する。Xはヘテロ原子で構成される2価の基を表す。L₁およびL₂はそれぞれ2価の連結基を表し、Rは水素原子または置換基を表す。それぞれの繰り返し単位において、X、R、L₁およびL₂は同じであっても異なっていてもよい。)

【請求項 5】

前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-、-SO-、または-SO₂-であることを特徴とする請求項4に記載のデンドリマー。

【請求項 6】

前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-であることを特徴とする請求項4に記載のデンドリマー。

【書類名】明細書

【発明の名称】デンドロンおよびデンドリマー

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノテクノロジー、電子材料、ドラッグデリバリーなどに応用できる新規デンドリマーおよびデンドロンに関する。

【背景技術】

【0002】

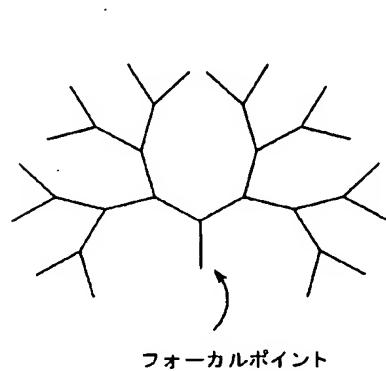
デンドリマーは高度に構造の規制された樹状巨大分子である。ほぼ球の形をしたナノサイズの分子で、多数の機能化された末端を持っている。また、ナノメートルスケールの孤立空間を持つことから、従来の物質系にはない新規な機能や物性が期待され、ナノテクノロジー、バイオケミカルなど幅広い分野で研究されている。近年ではドラッグデリバリー、遺伝子導入、エネルギー捕捉-光活性分子、触媒、分子量・サイズの標準物質、センサー・ナノスケール科学など極めて広い分野で注目を集めている。

【0003】

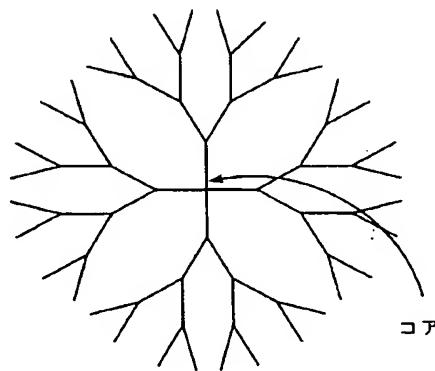
一般的に、以下に模式的に示した通り、規則正しい枝分かれ構造が中心から3次元的に広がっているものをデンドリマー、一方向へのみ伸びている形のもの(扇状の形をしたもの)をデンドロンと呼ぶ。

【0004】

【化1】



デンドロン



デンドリマー

【0005】

また、それぞれの中心のことを、デンドリマーの場合にはコア、デンドロンの場合にはフォーカルポイントと呼ぶ。デンドリマーは枝分かれと枝分かれの間がある決まった化学結合の繰り返しになっており、その繰り返しの数を世代という言葉で表現する。世代が高いほどデンドリマーは大きくなり、球状に近づくといわれている。最近、デンドリマーに関する本が相次いで出版されており(例えは、非特許文献1および2参照。)、この分野への関心の高さを示している。

デンドリマーの合成方法については最近かなり確立されたものになりつつある。コアから外側に向かって合成を進めるダイバージェント法、末端官能基から内側に向かって合成を進めるコンバージェント法、あるいはそれら二つを組み合わせたものなど数多くの報告例がある。

【非特許文献1】「Topics in Current Chemistry」228巻、Dendrimer V、C. A. Schalley、F. Voigtle編、2003年、Springer刊

【非特許文献2】「デンドリマーの科学と機能」、岡田鉢彦編、株式会社アイビーシ

一刊)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、新たな機能、物性を発揮する新規なデンドリマー及びデンドロンを提供すること課題とする。

【課題を解決するための手段】

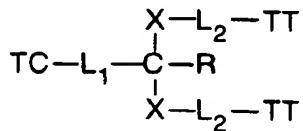
【0007】

本発明の目的は以下のようないくつかの新規な化合物によって解決された。

(1) 下記一般式(I)で表される構造を各分枝の繰り返し単位として有するデンドロン

【化2】

一般式(I)



(式中、TCはデンドロンのフォーカルポイント方向につながることを意味し、TTは末端方向へとつながることを意味する。Xはヘテロ原子で構成される2価の基を表す。L₁およびL₂はそれぞれ2価の連結基を表し、Rは水素原子または置換基を表す。それぞれの繰り返し単位において、X、R、L₁およびL₂は同じであっても異なっていてもよい。)

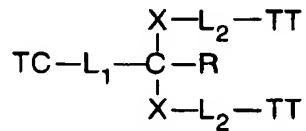
(2) 前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-、-SO-、または-SO₂-であることを特徴とする前記(1)に記載のデンドロン。

(3) 前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-であることを特徴とする前記(1)に記載のデンドロン。

(4) 下記一般式(I)で表される構造を各分枝の繰り返し単位として有するデンドリマー。

【化3】

一般式(I)



(式中、TCはデンドリマーのコア方向につながることを意味し、TTは末端方向へとつながることを意味する。Xはヘテロ原子で構成される2価の基を表す。L₁およびL₂はそれぞれ2価の連結基を表し、Rは水素原子または置換基を表す。それぞれの繰り返し単位において、X、R、L₁およびL₂は同じであっても異なっていてもよい。)

(5) 前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-、-SO-、または-SO₂-であることを特徴とする前記(4)に記載のデンドリマー。

(6) 前記一般式(I)において、Xで表される2価の基が、-S-であることを特徴とする前記(4)に記載のデンドリマー。

【発明を実施するための最良の形態】

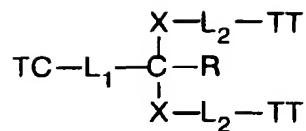
【0008】

本発明の内容をさらに詳しく述べる。

【0009】

【化4】

一般式(I)



【0010】

本発明の一般式(I)で表される化合物の構造的な特徴は、アセタールに代表される、ジェミナル炭素(一般式(I)中のCで表される)にヘテロ原子置換基(—X—L₂—TT)が2個あるいはそれ以上結合した構造を有することが特徴である。本発明においては該ヘテロ原子置換基はそれぞれ同一のものであっても、またそれぞれ異なるものであってもよいが、同一のもののほうが好ましい。本発明はこれらの構造がデンドリマー、デンドロンに特徴的な枝分かれ構造を構築する上で大きな利点を有するという発見に基づいている。アセタール構造は古くから知られているように、一般にケトンやアルデヒドのようなカルボニル化合物とアルコールやチオールを脱水反応させることにより容易に合成が可能であり、また大量合成も極めて容易な反応として知られている。

また、本発明の一般式(I)においてXが、例えは酸素原子のものは、カルボニル化合物等価体として、ジェミナル炭素上に2個の離脱性基を有する化合物を用い、酸素原子を含む基としてはアルコール性水酸基を有する化合物(アルコール類、フェノール類が好ましいが、フェノール類がより好ましい)との求核置換反応により製造できる。

【0011】

本発明の一般式(I)におけるTCはデンドロンにおいてはフォーカルポイント側に、デンドリマーにおいてはコア側に結合していることを表す。また、TTは末端側に結合していることを表す。合成的な観点から見ると、ダイバージェント法ではTC側からTT側へと世代数を増やし、コンバージェント法ではTT側からTC側へと世代数を増やすことになる。本発明の化合物を得るために、世代数を増やす反応において、アセタール化反応を用いることが最も効果的である。

Xはヘテロ原子で構成される2価の基を表す。ヘテロ原子としては酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子があげられるが、分子の安定性の点で硫黄原子を含む2価の基が好ましい。その中でも、—S—、—SO—、—SO₂—から選ばれる2価の基が特に好ましい。

L₁およびL₂はそれぞれ単なる結合または2価の連結基を表し、それと同じであっても異なっていてもよい。2価の連結基の場合、2価であればどのようなものでもよいが、より好ましくはそれぞれ置換基を有していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、—O—、—S—、—P=O(R₁)—、—N(R₁)—、—CO—、—SO—、—SO₂—または—Si(R₁)(R₂)—などがあげられ、これらを適宜組み合わせたものも好ましい。ここで、R₁およびR₂は水素原子または置換基を表し、好ましい置換基としては、それぞれ置換されていてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基などがあげられる。

この連結基L₁およびL₂の具体例としては、—CH₂—、—CH₂CH₂—、—CH₂CH₂CH₂—、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、 α ,2-トリレン、 α ,3-トリレン、 α ,4-トリレン、o-キシリレン、m-キシリレン、p-キシリレン、および、これらの2価の基と—O—、—S—、—P=O(R₁)—、—N(R₁)—、—CO—、—SO—、—SO₂—または—Si(R₁)(R₂)—を組み合わせた2価の基が好ましい。

【0012】

Rは水素原子または置換基を表す。置換基の例としてはそれぞれ置換基を有していても

よいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基または $-X-L_2-TT$ があげられる。Rがアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基などの水素原子または $-X-L_2-TT$ 以外の場合には化学式量として1~500が好ましく、1~200がさらに好ましく、1~120が最も好ましい。この置換基Rの具体例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、シクロプロピル基、4-ビリジル基などがあげられる。

本発明のデンドロン又はデンドリマーにおいて世代数は2以上であり、好ましくは、2~500、より好ましくは2~100であり、最も好ましくは2~20である。

【0013】

また、本発明の一般式(I)で表される化合物において、X=Sの場合には過酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、N-オキシド類などの酸化剤を用いて酸化し、スルホキシドやスルホンへと変換したデンドロンおよびデンドリマーも容易に合成することが可能であり、一般式(I)で表される化合物同様に有用である。

【0014】

本発明のチオアセタール構造を分枝構造として有するデンドリマー、デンドロンおよびこれらのXの部分を-SO-基又は-SO₂-基に酸化して得られるスルホキシド化合物やスルホン化合物はこれまで知られていない新規な化合物である。

【0015】

本発明のデンドロンおよびデンドリマーは様々なフォーカルポイントやコアを有するものに適用でき、合成的にも高い汎用性を有している。すなわち、各世代のデンドロン合成中間体として、フォーカルポイントに反応性の高いメルカブト基を有する段階を経るため、このメルカブト基を利用して極めて多様な物質に結合させることができる。例えば、アルデヒド、ケトンなどのカルボニル化合物あるいはその等価体と縮合反応させて、チオアセタールを形成させる方法、ハライドやスルホナートなどの求核置換反応に対して活性な化合物と求核置換反応を行い、チオエーテルを形成させる方法、 α 、 β -不飽和エステルなどの共役付加受容性化合物との反応（付加反応や付加脱離反応）でチオエーテルを形成させる方法、金や銀などチオールと結合を形成する金属と反応させ、金属表面に結合する方法、ハロゲン化銀などの金属塩と反応させ、表面に化学吸着させる方法や金属イオンの塩を形成させる方法などを用いることができる。

【0016】

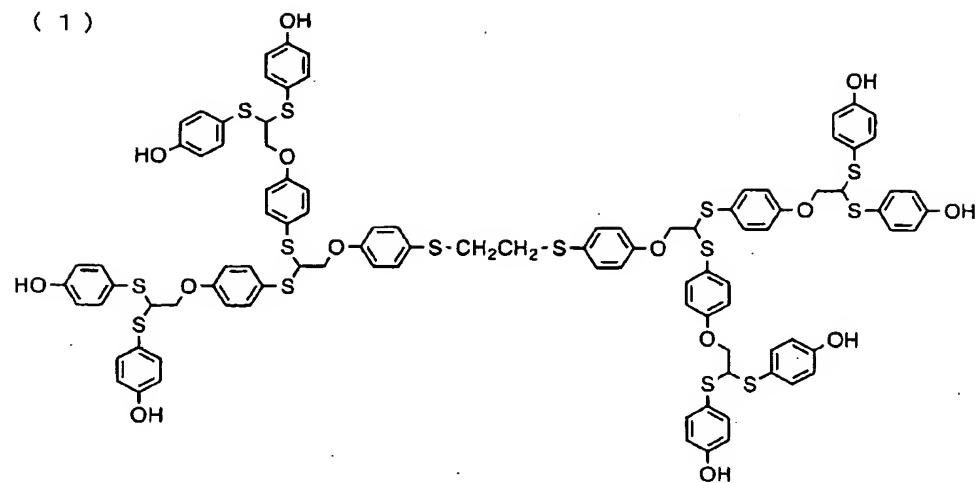
上記フォーカルポイント又はコアについてより詳しく述べる。前記(化2)のフォーカルポイント又はコアは本発明の一般式(I)表される繰り返し単位のうち、末端から最も遠い分枝構造に対して結合するTCを意味している。デンドロンのフォーカルポイントは1価の基であり、デンドリマーのコアは2価以上の基であり、好ましくは2ないし50価、より好ましくは2ないし20価、最も好ましくは2ないし16価である。フォーカルポイント又はコアはそれぞれ置換基を有していてもよく、鎖状あるいは環状の飽和炭化水素、鎖状あるいは環状の不飽和炭化水素、芳香族炭化水素、非芳香族ヘテロ環、芳香族ヘテロ環などが好ましい。置換基としてはメルカブト基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など）、ヒドラジノ基、アゾ基、イソシアナト基、イソチオシアナト基、チオシアナト基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基、ホルミル基、アルコキカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシスルホニル基、スルホニル基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルフェニル基、スルフィニル基、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、シリル基、シリルオキシ基、ヘテロ環基などが挙げられる。

以下に本発明の化合物の具体的な例を示すが、本発明の範囲はこれらの具体例に限定されるものではない。

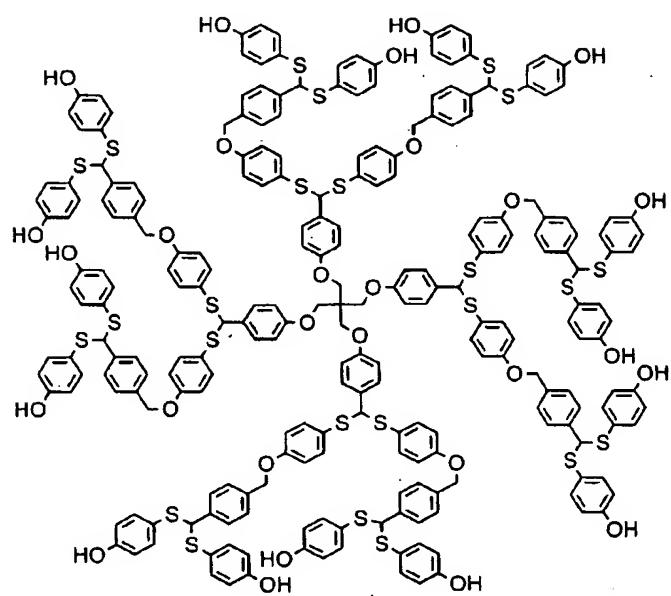
【0017】

【化5】

(1)



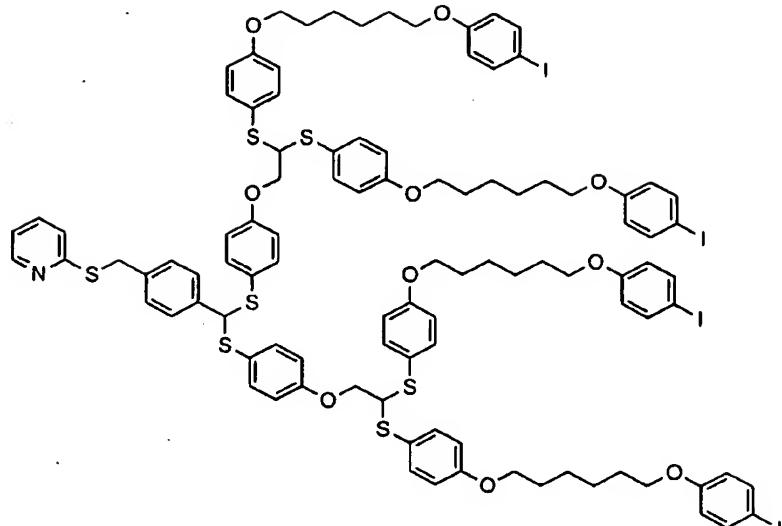
(2)



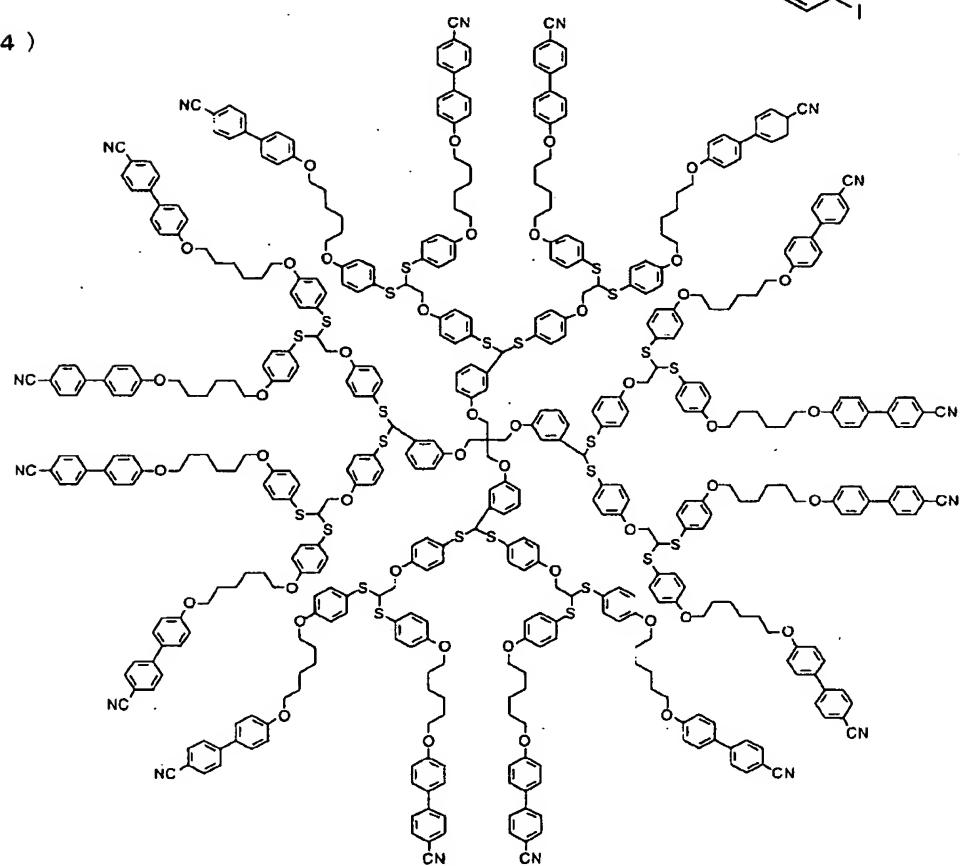
【0018】

【化 6】

(3)



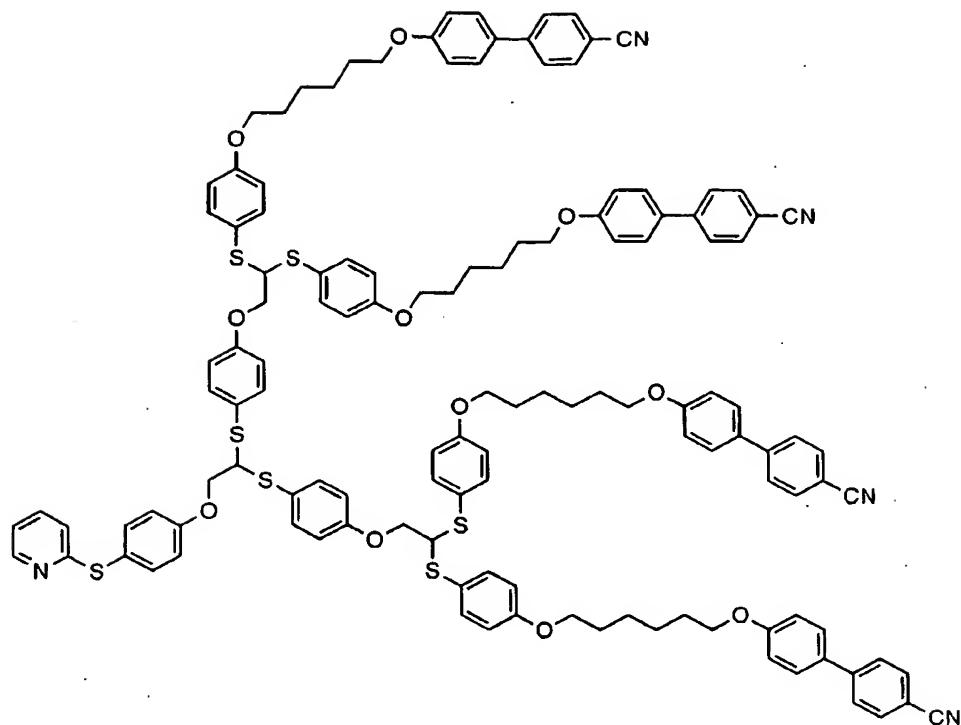
(4)



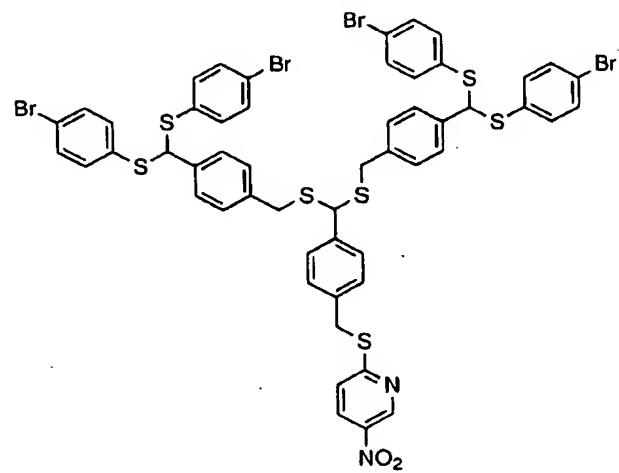
【0 0 1 9】

【化7】

(5)



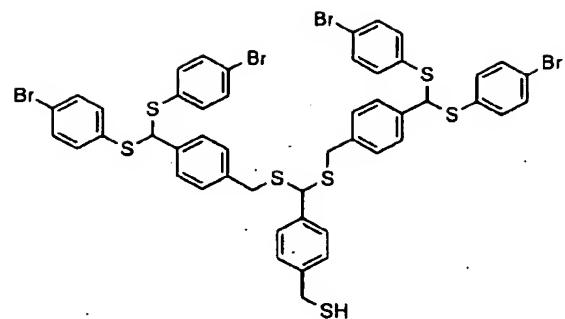
(6)



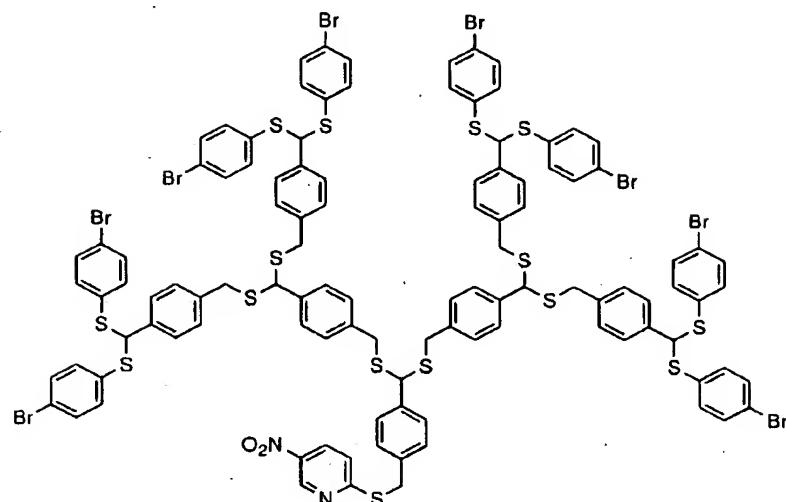
【0020】

【化 8】

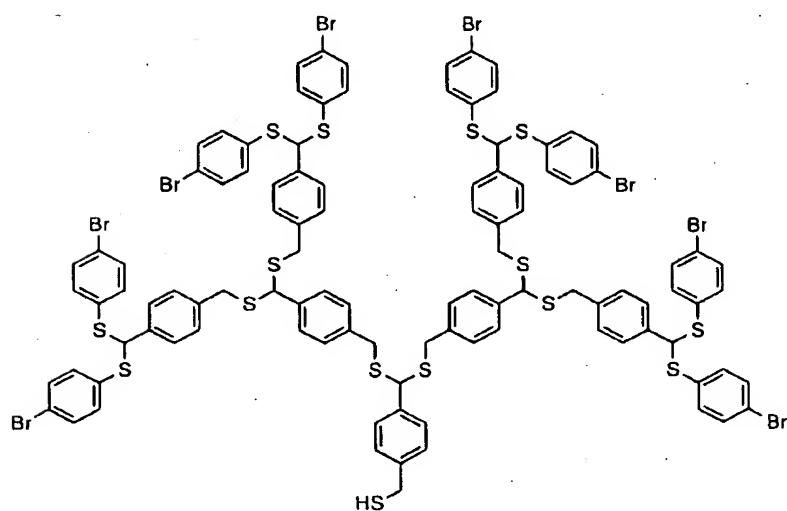
(7)



(8)



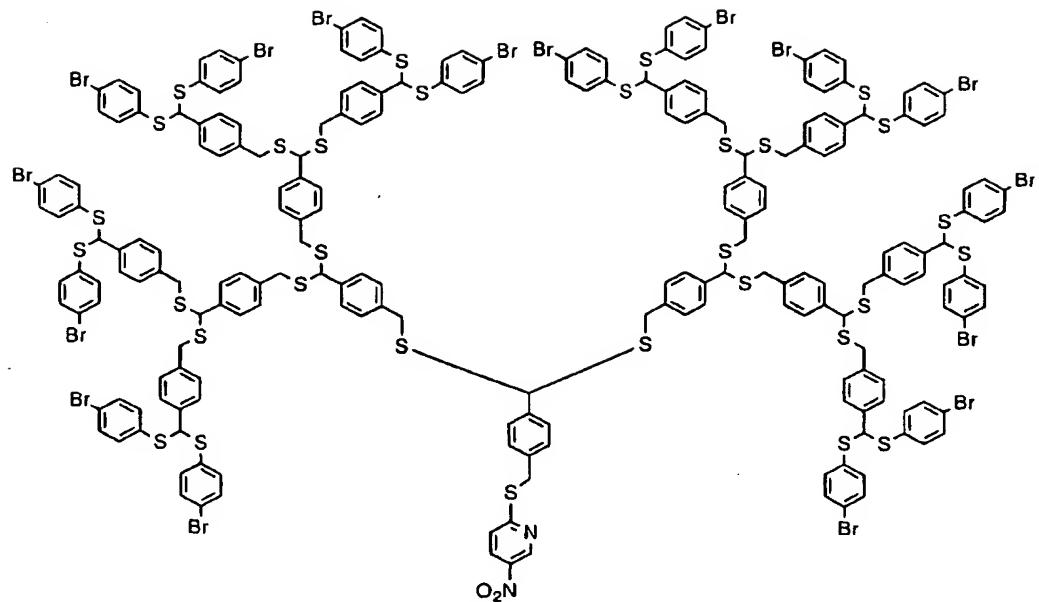
(9)



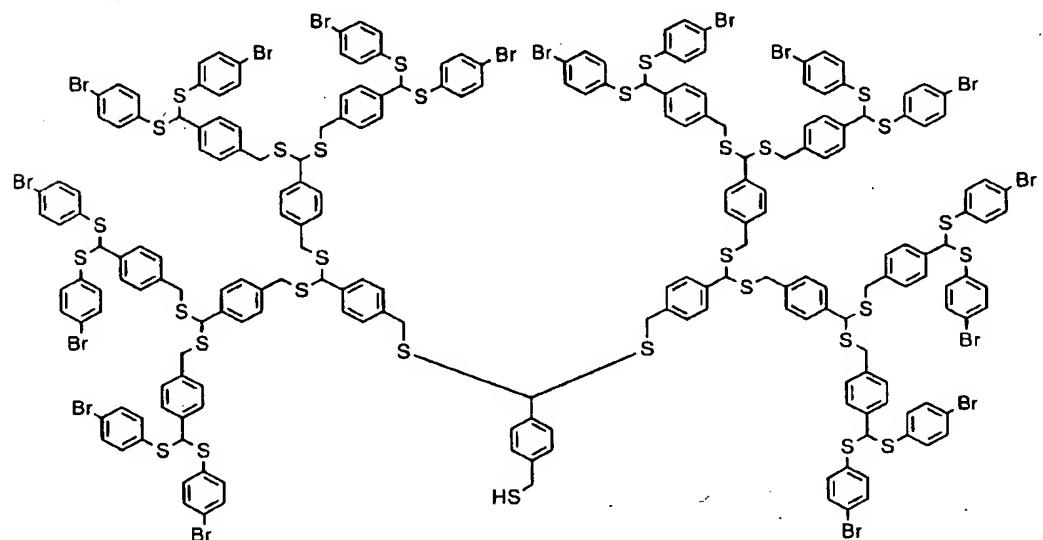
【0 0 2 1】

【化 9】

(10)



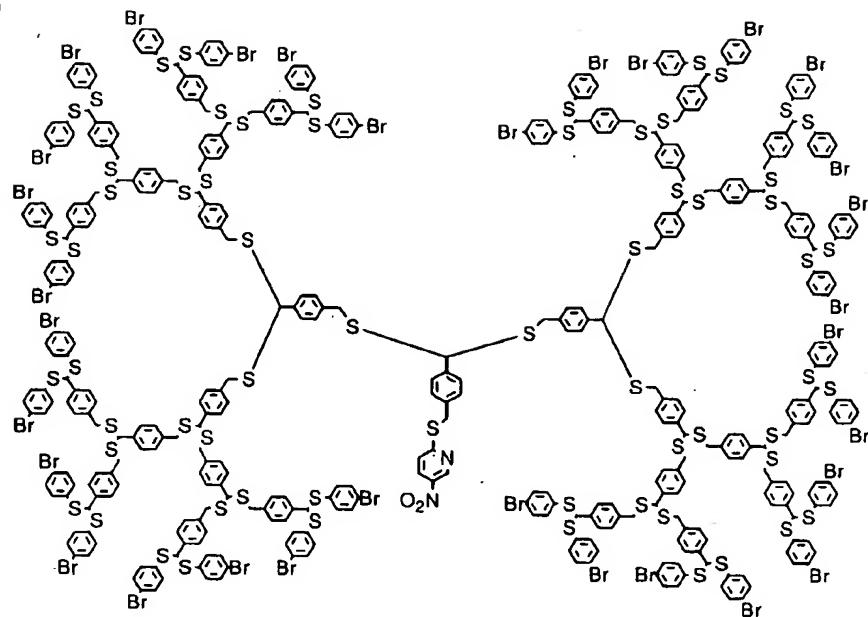
(11)



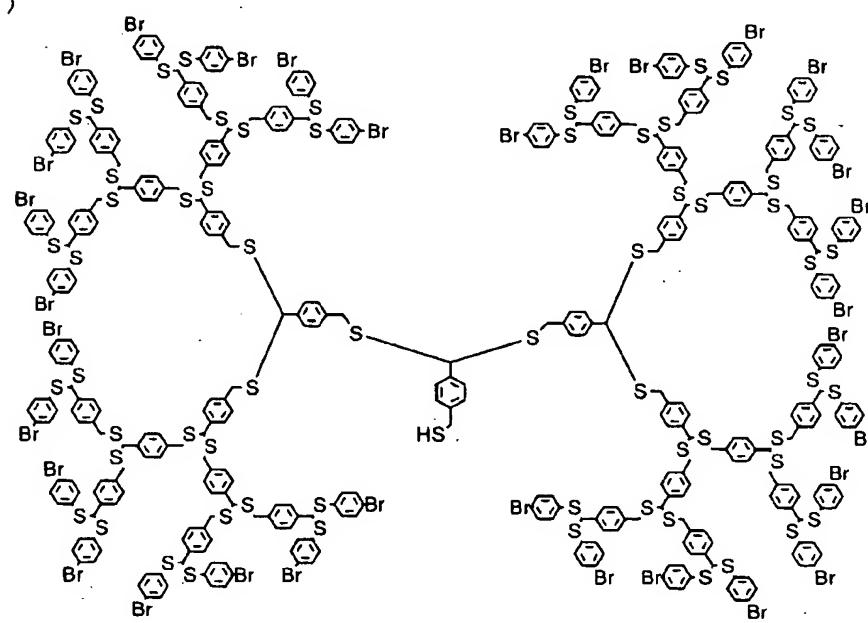
【 0 0 2 2 】

【化 1 0】

(12)



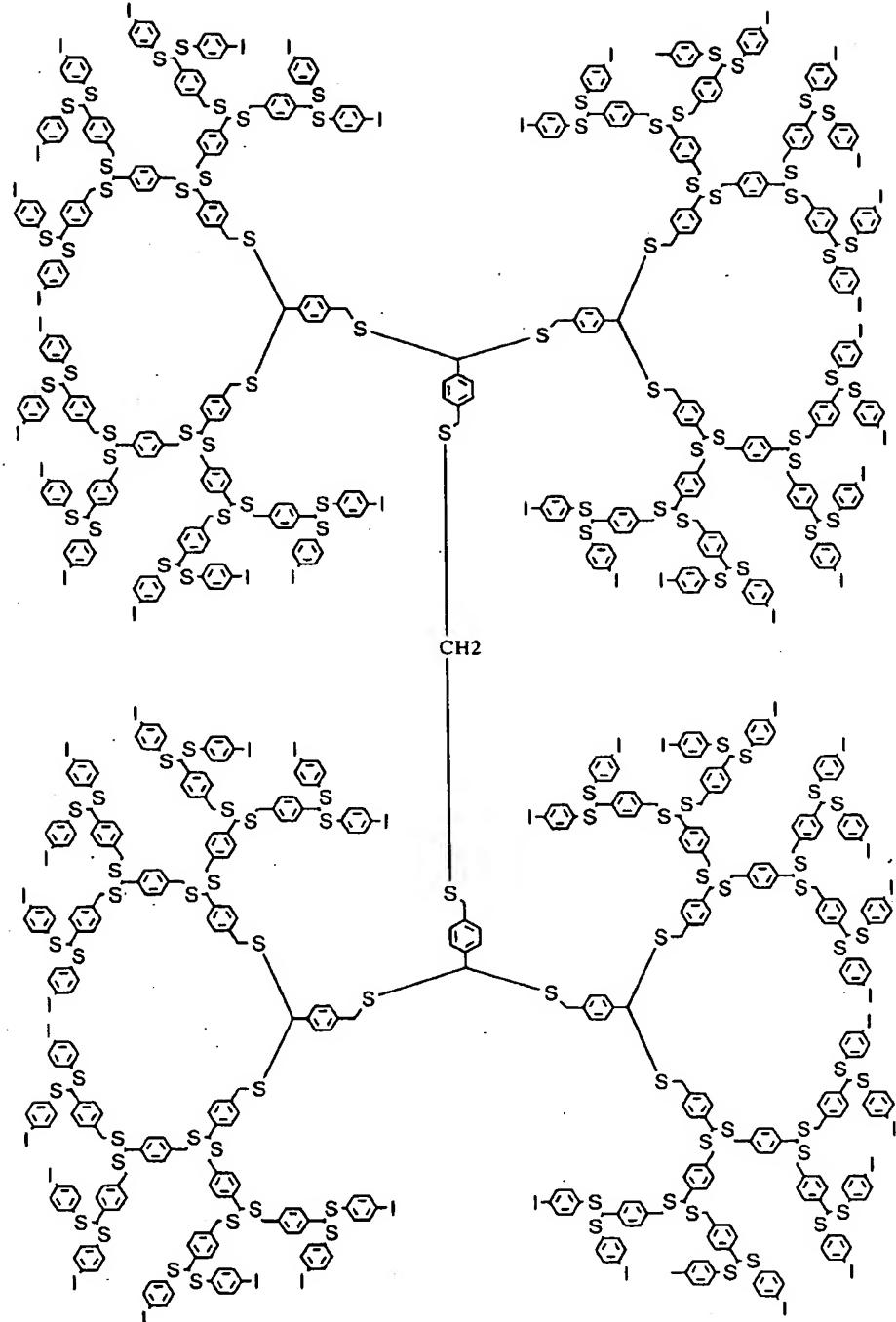
(13)



【 0 0 2 3 】

【化 11】

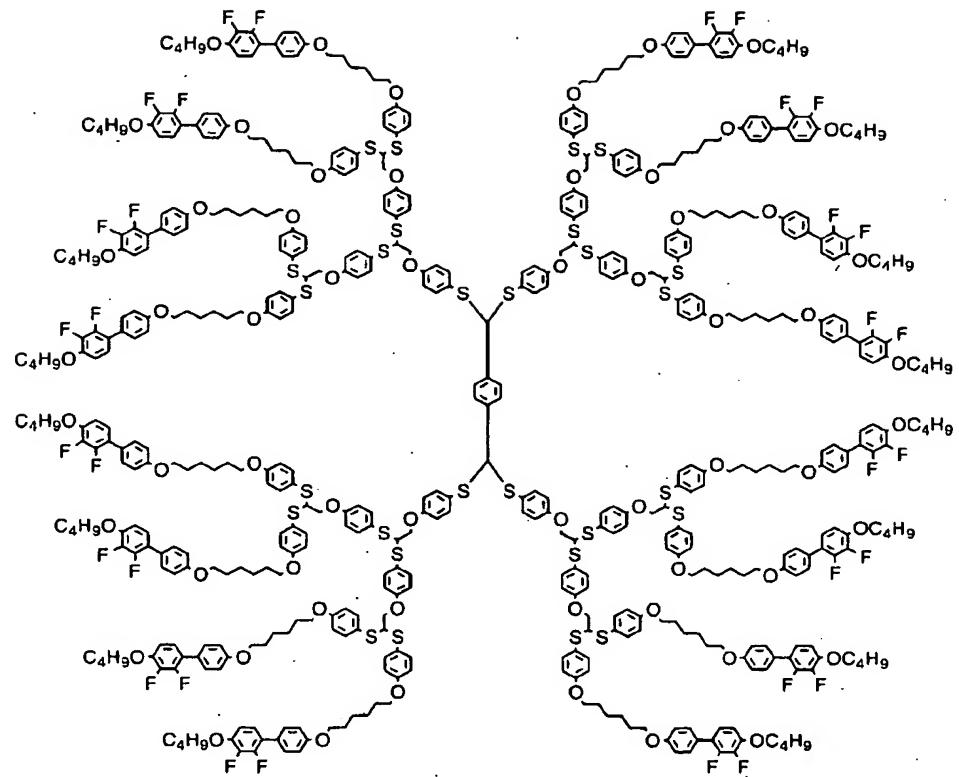
(14)



【0024】

【化 1 2】

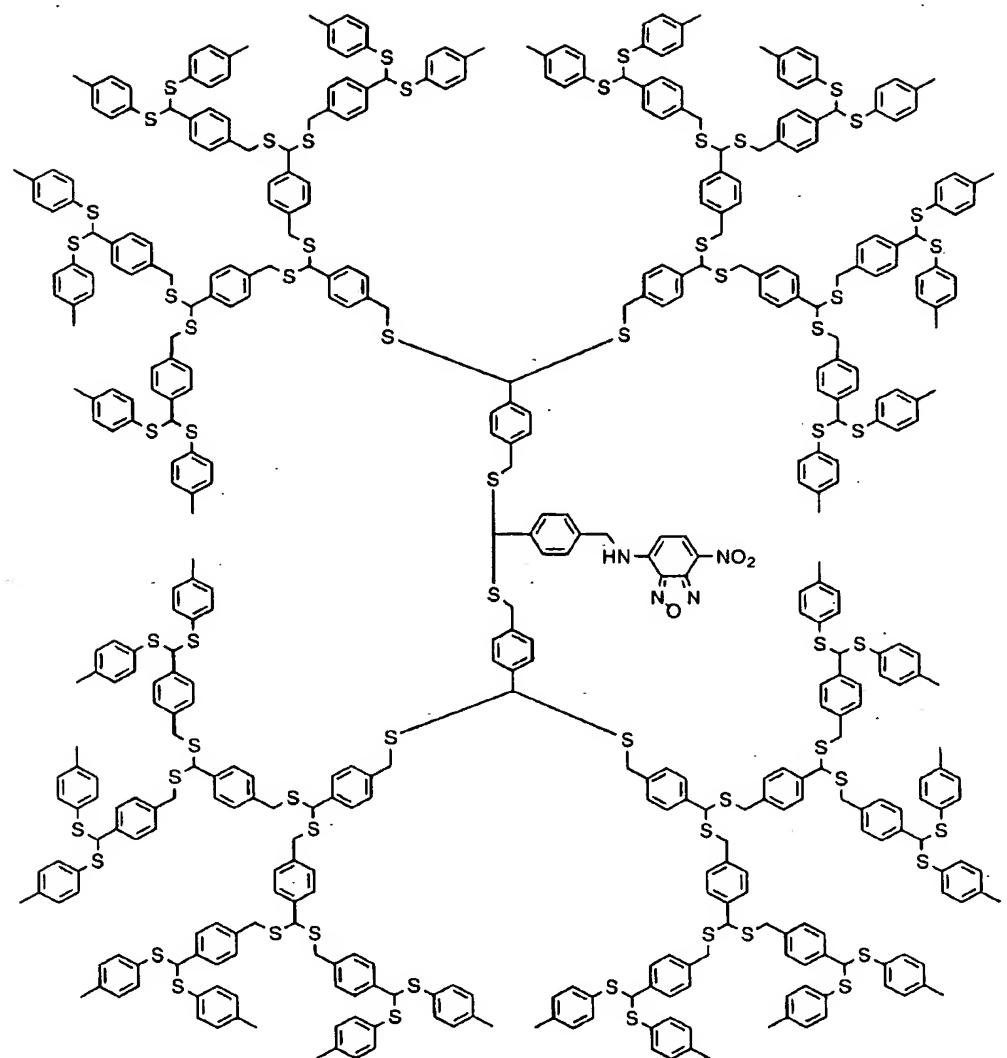
(15)



【0 0 2 5】

【化 1 3】

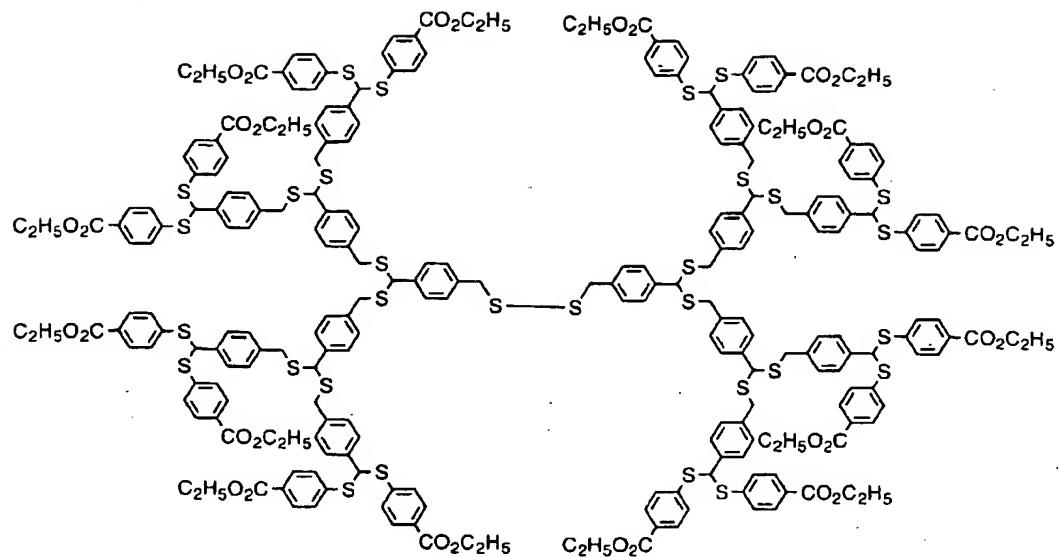
(16)



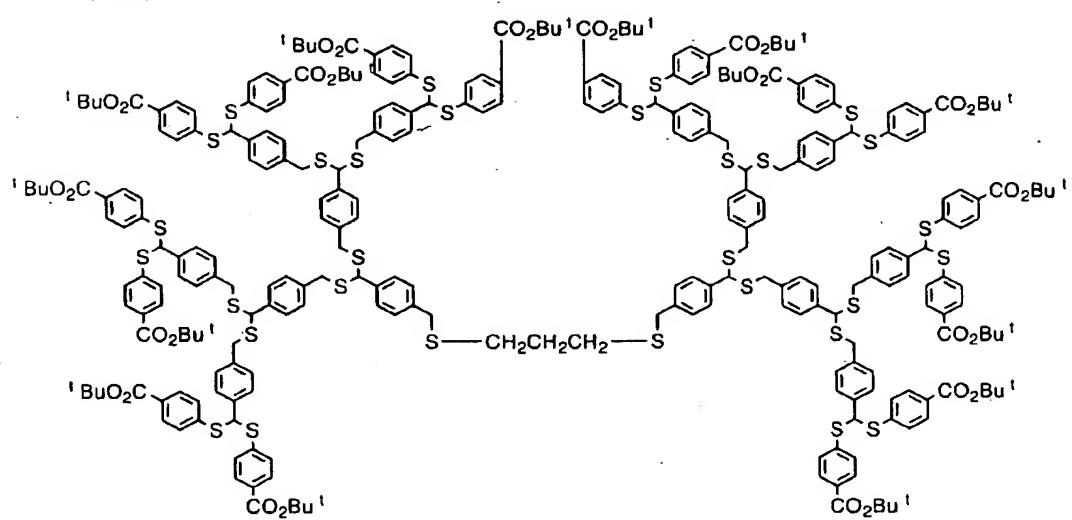
【 0 0 2 6 】

【化 1 4】

(17)



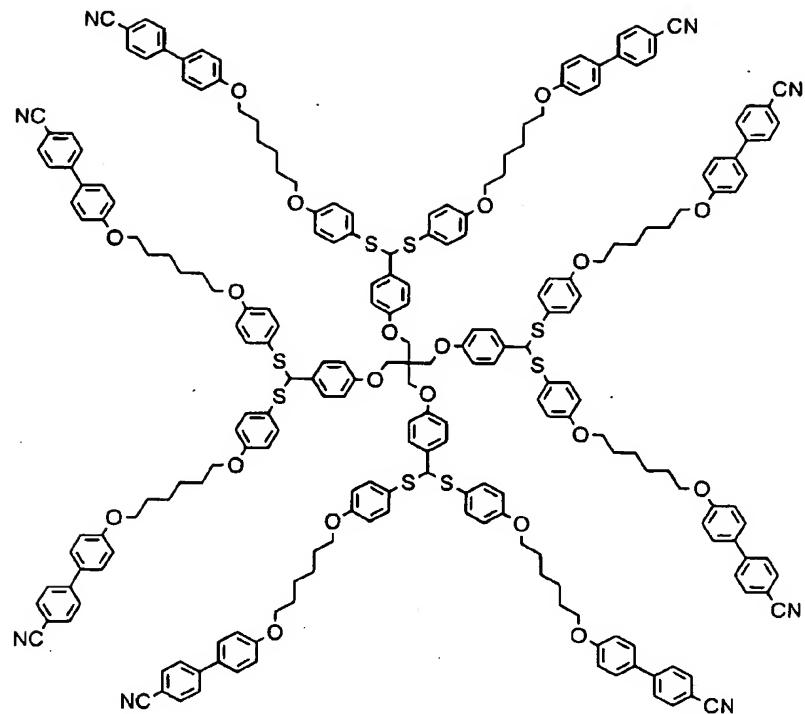
(18)



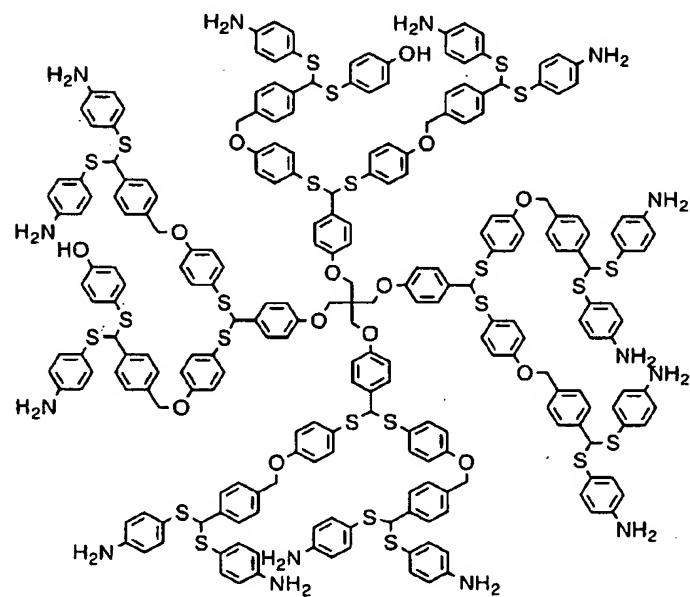
【 0 0 2 7 】

【化 15】

(19)



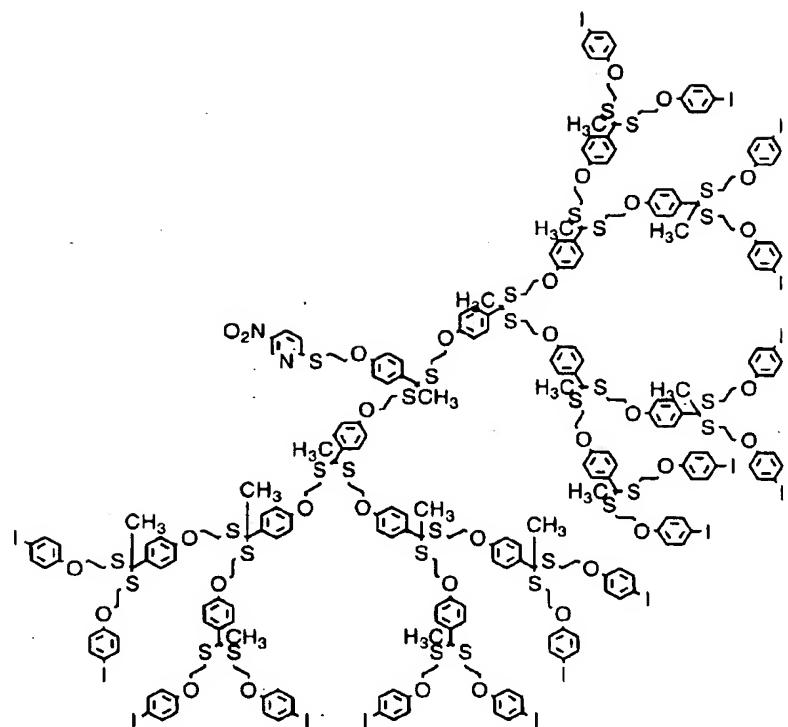
(20)



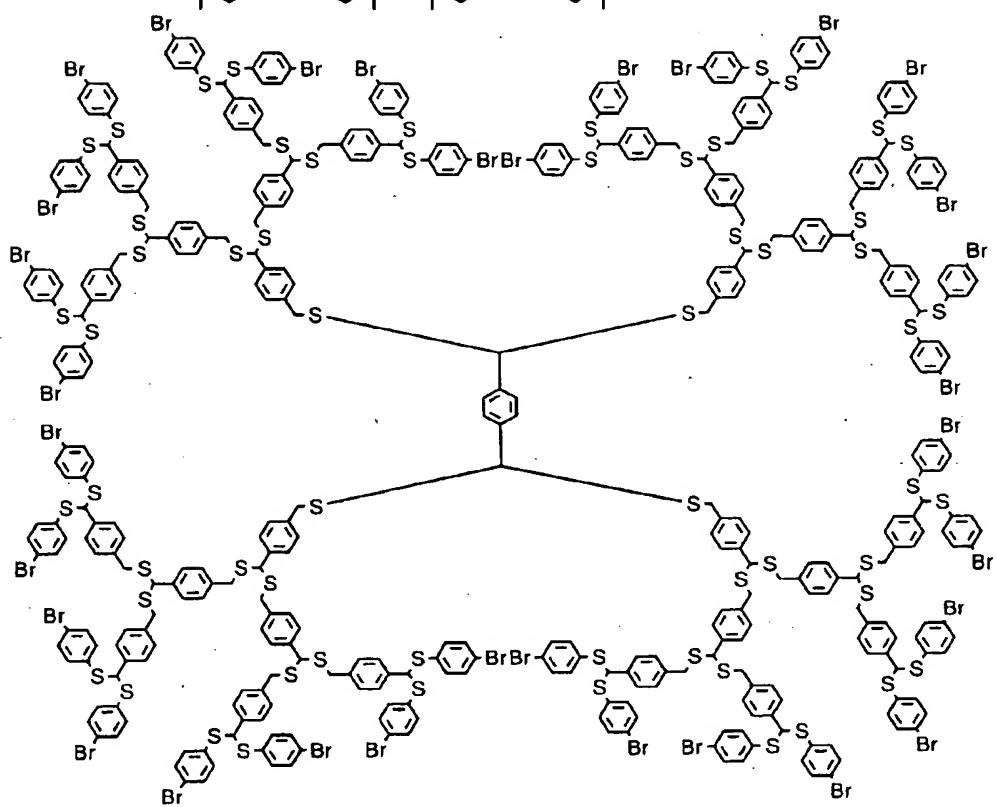
【 0 0 2 8 】

【化 1 6】

(21)



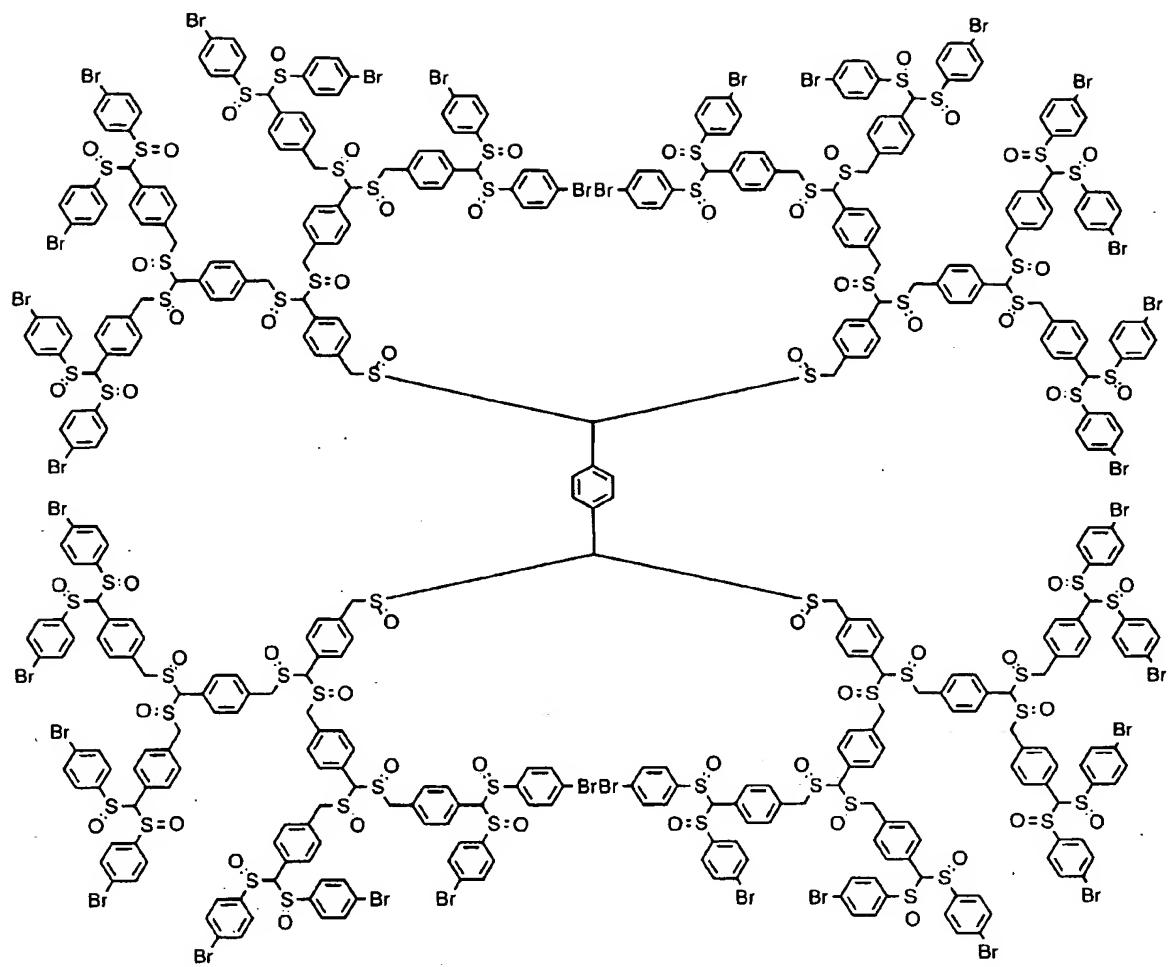
(22)



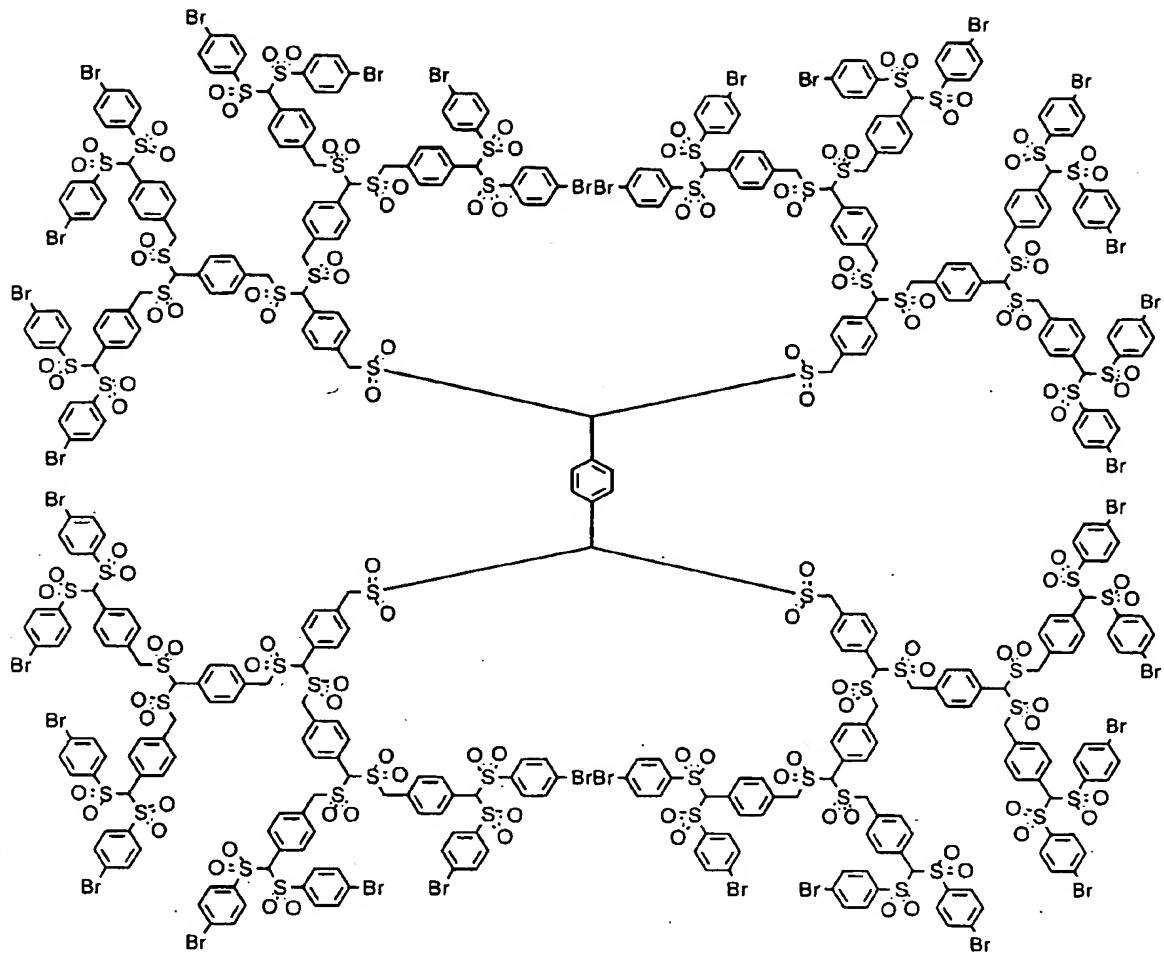
【0 0 2 9】

【化 1 7】

(23)



【0 0 3 0】



【0031】

本発明の化合物の合成法について述べる。

本発明の化合物はデンドリマー合成法において、特にコンバージェント法（収束法）と呼ばれる方法によって効率よく合成が可能である。

以下に述べる合成法で記述が及ばない部分については、デンドリマーおよびデンドロンの一般的合成法について記載されているケミカル・レビュー (Chemical Review), 2001年, 101巻, 3819-3867頁に詳細にまとめられており、引用された参考文献も参考にすることができる。

このコンバージェント法による本発明のデンドロン又はデンドリマーの製造方法の工程をまずは概略的に述べると、

第一ステップとして、保護されたチオール部を有するカルボニル化合物、あるいはその等価体に対して、表面末端に相当する官能基を有するチオールを用いてチオアセタールを形成する反応を行う。第二ステップでは、得られたチオアセタールの保護されたチオール基をチオールへと変換する。ここで得られたチオール化合物は第一ステップで使用したチオールよりも世代が1つ高いチオールである。第二ステップは一工程で変換を行ってもよいし、二工程以上をかけて行ってもよい。

第一ステップと第二ステップを一サイクルとして、これを繰り返し行うことによって、より大きな世代のデンドロンを合成することができる。なお、第一ステップで用いる保護

されたチオール部を有するカルボニル化合物、あるいはその等価体は各サイクルにおいて同一であってもよいし、異なっていてもよい。

また、スルフィドを酸化することによりスルホキシドまたはスルホンへと変換することができる。その方法としては、一般的な酸化反応を用いることができる。例えは、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類、*m*-クロロ過安息香酸などの過酸類、オキソノなどの過硫酸類、N-メチルモルホリン-N-オキシドなどのN-オキシド類、過マンガン酸カリウムなどの金属酸化物、過ホウ酸など種々の酸化剤を用いることができる。溶媒としては水、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒などを好ましく使用することができる。

本発明のデンドロン及びデンドリマーは末端表面に種々の官能基を有することができます。これらは必要な場合には保護した形でデンドロン及びデンドリマーとしたのちに脱保護により形成することもできる。これら官能基は所望の機能に応じてさらに他の化合物を結合するために用いることができる。官能基の例としてはメルカブト基、水酸基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など)、ヒドラジノ基、イソシアナト基、イソチオシアナト基、チオシアナト基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基、ホルミル基、アミノ基、アルケニル基、アルキニル基などが挙げらる。

本発明のデンドロン及びデンドリマーは、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、塩化メチレン、クロロホルムなどの汎用の有機溶媒に可溶で、成形加工性に優れており、前記の用途に広く利用できる。

【0032】

本発明の化合物は以上述べた特徴を有しており、様々な用途に利用することができます。デンドリマー、デンドロンの機能としては末端に機能性基を結合し、表面の機能を利用するもの、薬剤などを内包させ、光や熱などの刺激によってこれらを放出させる機能を利用するもの、色素や蛍光色素を内部に閉じこめることにより、これらを安定化させ、あるいは色素間の相互作用の低減を図り、あるいは規則的な配列をさせる目的で利用するものなど極めて多くの応用が提案されており、本発明の化合物はこれらのすべてに適用することができる。

【0033】

例えは、アンゲバンテ・ヘミー・インターナショナル・エディション (Angew. Chem. Int. Ed.)、2001年、40巻、74頁にはデンドリマー、デンドロンを用いて機能性化合物を内包する手法が多数示されている。ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)、1996年、118巻、3978頁、同1999年、121巻、10658頁に記されているような電荷の移動への利用、アプライド・フィジックス・レター (Applied Physics Letter)、80巻、7頁(2002年)に示されるようなレーザー発振への応用、O plus E、1998年、8月、998頁に示されるような光増幅機能の応用、特開2003-327645号に記載のような色素を内包した光硬化樹脂への応用、特開2003-277741号に記載のような有機EL発光素子や液晶表示装置への応用、特開平6-57191号に記載のようなインク組成物への応用、特開2003-327687号に記載のようなイオン伝導性電解質への応用などさまざまな用途に応用可能であり、本発明のデンドリマーのコアおよびデンドロンのフォーカルポイント、デンドリマーの末端(表面)の官能基、分枝構造の様式については上記の用途例に応じて適宜選択することができる。さらに、本発明の範囲は以上述べた例に限定されず、広い範囲に応用ができる。

【実施例】

【0034】

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1 化合物(4)の合成

合成(1-1) 1-(4-(6-ブロモヘキシルオキシ)フェニル)ベンゾニトリルの合成

40 g の 4-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾニトリルと 42 g の炭酸カリウム、250 g の 1,6-ジプロモヘキサンを混合し、ジメチルホルムアミド中で 100°C、5 時間反応した。冷却後、1 リットルの水に注ぎ、クロロホルムで抽出を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したのち、クロロホルムへキサンから再結晶して目的物を得た。収量 39 g、収率 54 %

【0035】

合成(1-2) 2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)ビリジンの合成

窒素雰囲気下、127 g の 4-ヒドロキシチオフェノール、112 g のクロロビリジン、140 g の炭酸カリウムを混合し、250 mL のジメチルホルムアミドを加えて攪拌し、75°C に加熱した。さらに 110°C で 5 時間加熱し、反応がほぼ終了した時点で 1.5 L の水に注いた。析出した結晶を濾取し、水洗を行い、乾燥した。収量 184 g、収率 91.8 %

【0036】

合成(1-3) 2-(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)メトキシ)フェニルチオ)ビリジンの合成

30 g の 2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)ビリジン、27.1 g の 2-ブロモメチル-1,3-ジオキソラン、31 g の炭酸カリウム、120 mL のジメチルスルホキシドを混合し、触媒量のヨウ化ナトリウムを添加したのち油浴温度を 95~100°C として、4 時間反応した。さらに油浴温度 120°C まで昇温して 2 時間反応した。

反応終了後、冷却し水 800 mL を添加すると結晶が析出した。この結晶を濾取し、水洗、乾燥したのち、メタノールに溶解し、自然ろ過を行ったのち、水を加えて結晶を析出させた。この結晶をろ過、水洗して目的物 39 g を得た。収率 91.1 %

【0037】

合成(1-4) 2-(4-(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)エトキシ)フェニルチオ)ビリジンの合成

30 g の 2-(4-(1,3-ジオキソラン-2-イル)メトキシ)フェニルチオ)ビリジン、27.5 g の 4-ヒドロキシチオフェノール、32 g のバラトルエンスルホン酸を塩化メチレンに溶解し、加熱環流を行った。2 日間反応を行ったのち、溶媒を留去し、水、酢酸エチルを加え、炭酸カリウムで塩基性として抽出を行った。有機相を濃縮すると結晶が析出したので、これを濾取し、少量の酢酸エチルで洗浄後、乾燥して目的物を得た。収量 38 g、収率 76.2 %

【0038】

合成(1-5) 2-(4-(2,2-ビス(4-(6-(4-(シアノフェニル)フェノキシ)ヘキシルオキシ)フェニルチオ)エトキシ)フェニルチオ)ビリジンの合成

20 g の 2-(4-(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)エトキシ)フェニルチオ)ビリジンと 31 g の 4-(4-(6-ブロモヘキシルオキシ)フェニル)ベンゾニトリルを混合し、25 g の炭酸カリウム、触媒量のヨウ化ナトリウムを加え、ジメチルホルムアミド中で 85°C で反応を行った。反応終了後、水を加え析出した油状物をクロロホルムで抽出し、カラムクロマトグラフィーで精製した。収量 37 g、収率 85.8 %

【0039】

合成(1-6) ヨウ化 2-(4-(2,2-ビス(4-(6-(4-(シアノフェニル)フェノキシ)ヘキシルオキシ)フェニルチオ)エトキシ)フェニルチオ)-1-メチルビリジニウムの合成

10 g の 2-(4-(2,2-ビス(4-(6-(4-(シアノフェニル)フェノキシ)ヘキシルオキシ)フェニルチオ)エトキシ)フェニルチオ)ビリジンをクロロホルム 20 mL に溶解し、10 mL のヨウ化メチルを加えて加熱環流した。反応終了後、溶媒と過剰のヨウ化メチルを減圧留去して除き、クロロホルムに溶解してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。収量 7.5 g、収率 65.9 %

【0040】

合成(1-7) 1-(2,2-ビス(4-(6-(4-(シアノフェニル)フェノキ

シ) ヘキシルオキシ) フェニルチオ) エトキシ) ベンゼンチオールの合成

ヨウ化2-(4-(2,2-ビス(4-(4-(シアノフェニル)フェノキシ)ヘキシルオキシ)フェニルチオ)エトキシ)フェニルチオ)-1-メチルビリジニウム7gをテトラヒドロフランに溶解し、窒素雰囲気下でヒドラジン-水和物2mLを加えた。TLCで反応を追跡し、原点成分が消失したのを確認して、4mLの酢酸を加えた。この反応混合物を濃縮し、水、クロロホルムを加えて抽出を行い、有機相をカラムクロマトグラフィーで精製して油状物を得た。この油状物は放置するとワックス状に固化した。収量4.0g、収率70.2%

【0041】

合成(1-8) テトラキス(3-ホルミルフェノキシメチル)メタンの合成

5gの四臭化ベンタエリトリチルと9.5gの3-ヒドロキシベンツアルデヒド、11gの炭酸カリウム、触媒量のヨウ化ナトリウムを混合し、ジメチルホルムアミドを加えて130°Cで6時間反応した。冷却後、水を加え析出した結晶を濾取した。この結晶をジメチルホルムアミドを加え、ろ過後、濾液にメタノールを加え、析出した結晶を濾取した。収量6.1g、収率85.6%

【0042】

合成(1-9) 具体的化合物例(4)の合成

72mgのテトラキス(3-ホルミルフェノキシメチル)メタンと1gの4-(2,2-ビス(4-(4-(シアノフェニル)フェノキシ)ヘキシルオキシ)フェニルチオ)エトキシ)ベンゼンチオールをジクロロメタンに溶解し、バラトルエンスルホン酸を触媒として加え、加熱環流した。TLCでスポットが収束するのを確認して反応を終了させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。収量120mg、収率11.3%。明確な融点を示さない無色固体。

nmrデータ(CDC13): δH 6.6-7.75(240H, m)、5.12(4H, s)、4.38(8H, t)、4.10(16H, d)、3.80-4.10(72H, m)、1.66-1.90(64H, b)、1.40-1.65(64H, b)

【0043】

実施例2

化合物(6)の合成

合成(2-1) 2-(4-ホルミルフェニル)-1,3-ジオキソランの合成

134gのテレフタルアルデヒド、62gのエチレングリコールに400mLのトルエンを加え、2gのバラトルエンスルホン酸を添加してアゼオトロピック条件下で脱水反応を行った。反応で水の反応が止まった時点からさらに2時間加熱環流を行い、冷却した。反応液を重曹水に注ぎ、有機相を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。収量122g、収率68.5%

【0044】

合成(2-2) 2-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-1,3-ジオキソランの合成

100g 2-(4-ホルミルフェニル)-1,3-ジオキソランに水300mL、氷500gを加えて攪拌した。これに水素化ホウ素ナトリウムを少しづつ加えた。TLCで原料の消失を確認したのち、酢酸エチルで2回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を得た。収量95g、収率93.8%

【0045】

合成(2-3) 4-クロロメチルベンズアルデヒドの合成

80gの2-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-1,3-ジオキソランに濃塩酸300mLを加え、24時間加熱環流を行った。冷却後、析出した結晶を濾取し、水洗を行ったのち、室温で乾燥し、メタノール-水から再結晶を行った。収量47g、収率68.4%

【0046】

合成(2-4) 1-((5-ニトロピリジン-2-イル)チオメチル)ベンズアルデ

ヒドの合成

40 g の 2-メルカブト-5-ニトロビリジンに 200 mL のアセトンを加え水冷下で攪拌した。この反応液に 43.6 g の 4-クロロメチルベンズアルデヒドと 45 g の炭酸カリウムを加え、反応を行った。反応終了後、水 1 L を加え、析出した結晶を濾取し、水洗後、メタノールで洗浄し、乾燥を行った。収量 65.5 g、収率 93.3 %

【0047】

合成(2-5) 2-((4-ビス(4-プロモフェニルチオ)メチル)フェニルメチルチオ)-5-ニトロビリジンの合成

61.1 g の 4-((5-ニトロビリジン-2-イル)チオメチル)ベンズアルデヒドをジクロロメタンに溶解し、100 g の 4-プロモベンゼンチオールを加え、6 g のパラトルエンスルホン酸を添加した。室温で 4 日間反応したのち、反応混合物に水を加え、抽出を行い、有機相を濃縮したのち、酢酸エチルとヘキサンを加えて結晶を得た。収量 129.0 g、収率 77.0 %

【0048】

合成(2-6) 4-(ビス(4-プロモフェニルチオ))メチルフェニルメタンチオールの合成

窒素雰囲気下、70 g の 2-((4-ビス(4-プロモフェニルチオ)メチル)フェニルメチルチオ)-5-ニトロビリジンをジメチルホルムアミドに溶解し、25 mL の包水ヒドラジンを加えて 70 °C で反応した。反応終了後、冷却し、30 mL の酢酸を加えたのち、水、酢酸エチルを加えて抽出を行った。有機相を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、有機相を濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を得た。収量 39.2 g、収率 69.3 %

【0049】

合成(2-7) 具体的化合物例(6)の合成

12 g の 4-(ビス(4-プロモフェニルチオ))メチルフェニルメタンチオールをジクロロメタンに溶解し、合成(2-4)で合成したベンズアルデヒド 2 g を加えて室温で攪拌した。これに触媒量のメタンスルホン酸を加えた。液体クロマトグラフィーで反応の進行を確認し、反応を停止した。水を加えて抽出を行ったのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 2.1 g、収率 22.5 %。明確な融点を示さない無色固体。

nmr データ (CDCl₃) : δ H 9.27 (1H, d)、8.23 (1H, dd)、7.03-7.41 (29H, m)、5.34 (2H, s)、4.50 (2H, s)、4.32 (1H, s)、3.72 (2H, d)、3.48 (2H, d)

【0050】

実施例 3

化合物(7)の合成

合成(2-7)で得た化合物例(6) 10 g をジメチルホルムアミド 50 mL に溶解し、8 g の包水ヒドラジンを加え、窒素雰囲気下で 100 °C に加熱した。TLC で反応終了を確認し、反応を停止した。水および酢酸エチルを加えて抽出を行ったのち、有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 5.5 g、収率 60.8 %。明確な融点を示さない無色固体。

nmr データ (CDCl₃) : δ H 7.0-7.4 (28H, m)、5.38 (2H, s)、4.35 (1H, s)、3.68-3.8 (4H, m)、3.50 (2H, d)、1.76 (1H, t)

【0051】

実施例 4

化合物(8)の合成

実施例 3 で得た化合物(7) 4.5 g をテトラヒドロフランに溶解し、合成(2-4)で合成したベンズアルデヒド 0.56 g を加えて 5 °C で攪拌した。これに触媒量のメタンスルホン酸を加えた。液体クロマトグラフィーで反応の進行を確認し、反応を停止した。

水を加えて抽出を行ったのち、有機相をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 0.8 g、収率 16.0%。明確な融点を示さない無色固体。
n m r データ (C D C 1 3) : δ H 9.24 (1 H, d)、8.20 (1 H, dd)、
7.0-7.4 (6 H, m)、5.35 (4 H, s)、4.58 (1 H, s)、4.4
7 (2 H, s)、4.35 (2 H, s)、3.68-3.80 (6 H, m)、3.58 (2 H, d)、3.49 (4 H, d)

【0052】

実施例 5

化合物 (9) の合成

実施例 4 で得た化合物 (8) 1 g をジメチルホルムアミド 5 mL に溶解し、1 g の抱水ヒドラジンを加え、窒素雰囲気下で 100°C に加熱した。TLC で反応終了を確認し、反応を停止した。水およびクロロホルムを加えて抽出を行ったのち、有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 0.45 g、収率 47.2%。明確な融点を示さない無色固体。

n m r データ (C D C 1 3) : δ H 7.05-7.38 (6 H, m)、5.33 (4 H, s)、4.57 (1 H, s)、4.35 (2 H, s)、3.65-3.8 (8 H, m)、3.60 (2 H, d)、3.48 (4 H, d)、1.77 (1 H, t)

【0053】

実施例 6 化合物 (10) の合成

実施例 5 で得た化合物 (9) 1.6 g をテトラヒドロフランに溶解し、合成例 (2-4) で合成したベンズアルデヒド 0.1 g を加えて 5°C で攪拌した。これに触媒量のインジウムトリフルオロメタンスルホン酸塩を加えた。液体クロマトグラフィーで反応の進行を確認し、反応を停止した。水を加えて抽出を行ったのち、有機相をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 0.80 g、収率 47.5%。明確な融点を示さない無色固体。

n m r データ (C D C 1 3) : δ H 9.22 (1 H, d)、8.15 (1 H, dd)、
7.0-7.4 (12 H, m)、5.36 (8 H, s)、4.60 (2 H, s)、4.
56 (1 H, s)、4.45 (2 H, s)、4.35 (4 H, s)、3.65-3.80
(14 H, m)、3.58 (4 H, d)、3.55 (2 H, d)、3.46 (8 H, d)

【0054】

実施例 7

化合物 (11) の合成

実施例 6 で得た化合物 (10) 0.4 g をジメチルホルムアミド 3 mL に溶解し、0.8 g のメチルヒドラジンを加え、窒素雰囲気下で 100°C に加熱した。TLC で反応終了を確認し、反応を停止した。水およびクロロホルムを加えて抽出を行ったのち、有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 0.27 g、収率 69.1%。明確な融点を示さない無色固体。

n m r データ (C D C 1 3) : δ H 7.0-7.4 (12 H, m)、5.35 (8 H, s)、4.60 (2 H, s)、4.54 (1 H, s)、4.35 (4 H, s)、3.65-3.80 (16 H, m)、3.57 (4 H, d)、3.55 (2 H, d)、3.46 (8 H, d)、1.72 (1 H, t)

【0055】

参考例

以下、本発明の化合物の機能を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

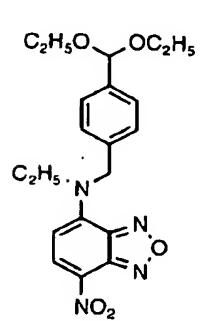
【0056】

既述の合成方法に準じて下記化合物 (N B D-1)、(N B D-2)、(N B D-3) および (N B D-4) を合成した。

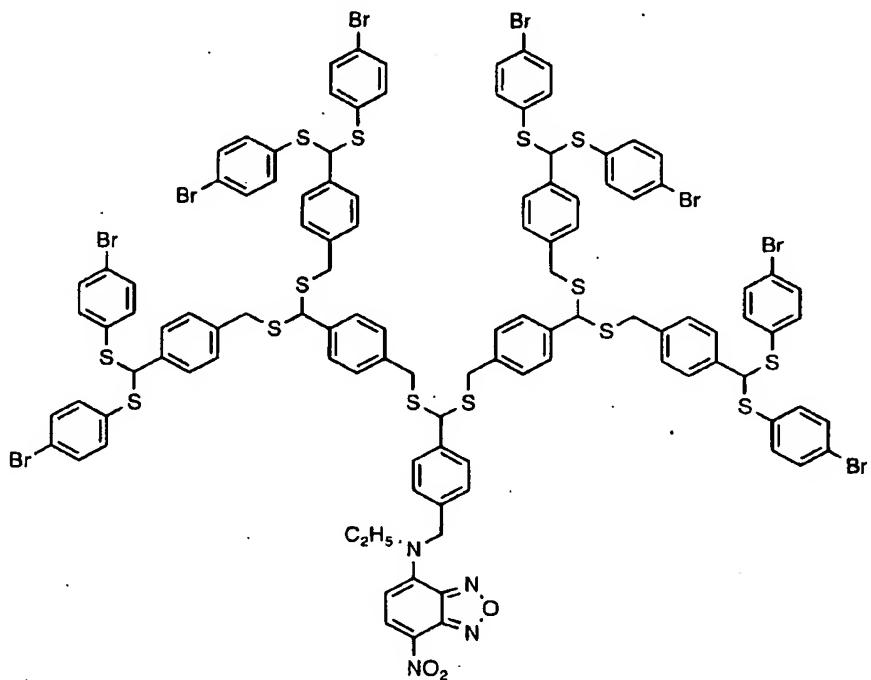
【0057】

【化 1 9】

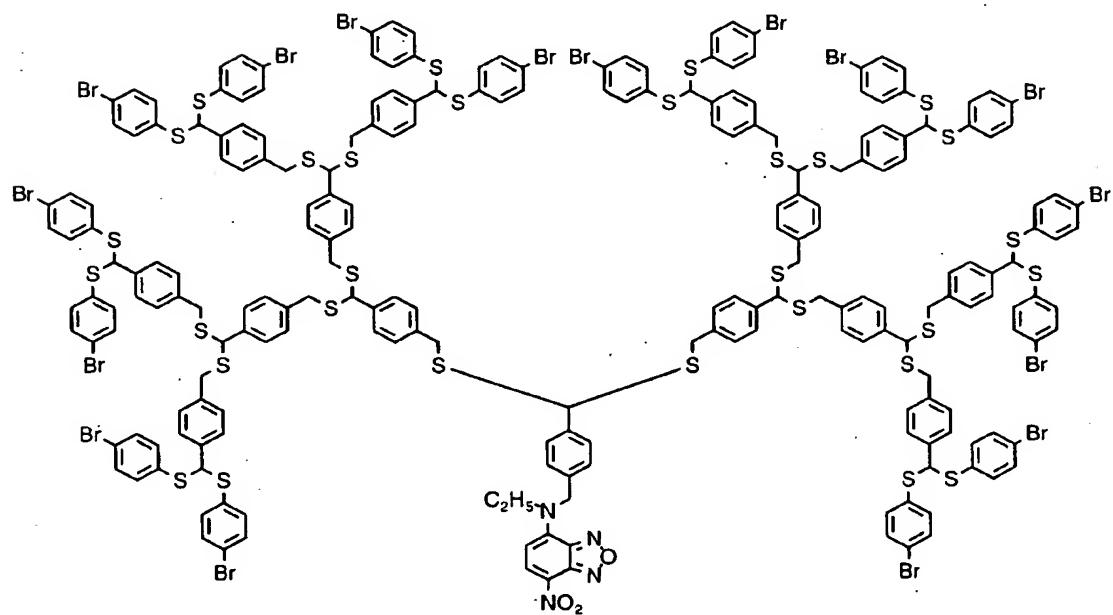
(NBD-1)



(NBD-2)



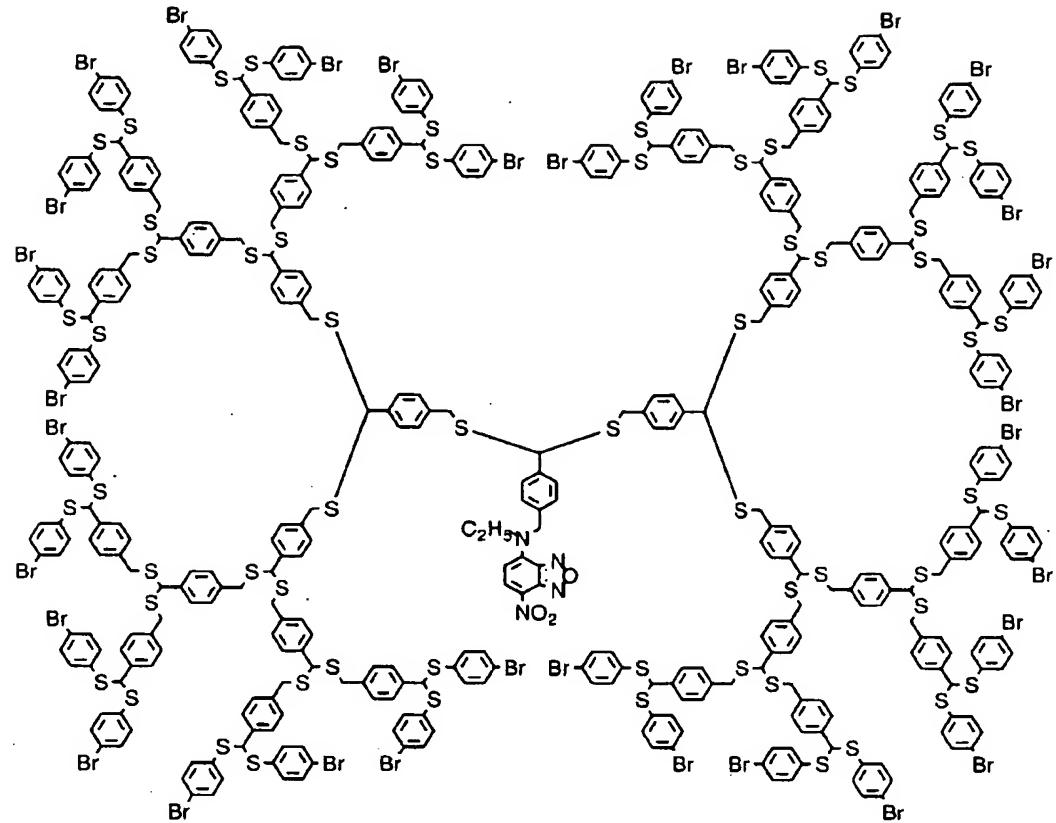
(NBD-3)



【0 0 5 8】

【化 2 0】

(NBD-4)



【0 0 5 9】

(NBD-1) 、 (NBD-2) 、 (NBD-3) および (NBD-4) をそれぞれ 5×10^{-5} M のテトラヒドロフラン溶液とし、蛍光を観察した。一方、(NBD-1) 、 (NBD-2) 、 (NBD-3) および (NBD-4) をそれぞれ 5 % のテトラヒドロフラン溶液とし、ガラス板状に展開、乾燥し薄膜を形成させ、それぞれに 365 nm の紫外光を照射して蛍光を観察した。これらの結果を表に示した。

【0 0 6 0】

【表 1】

(表)

	溶液蛍光	固体状態での蛍光
(NBD-1) (比較例)	強い緑色蛍光	蛍光は観察されない
(NBD-2)	強い緑色蛍光	弱い橙色蛍光
(NBD-3)	強い緑色蛍光	緑黄色蛍光
(NBD-4)	強い緑色蛍光	強い緑色蛍光

【0061】

以上の結果より、本発明の化合物は蛍光色素の濃度消光を防止する効果が極めて大きいことが分かる。この効果を利用することによって、波長変換デバイスなど様々な用途に応用可能であることがわかる。